

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/092249 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 73/10, C07C 65/00, 63/00, 51/00

(74) Mandataire : LEHU, Jean; BREVATOME, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR). -

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050145

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 6 avril 2004 (06.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/50090 8 avril 2003 (08.04.2003) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ANSELMI,
Elsa [FR/FR]; 20, rue des Croissants, F-92380 Garches
(FR). RABY, Jacques [FR/FR]; 53C, rue Pierre Sémard,
F-38000 Grenoble (FR). BALLAND-LONGEAU, Alexia
[FR/FR]; 152, rue de Boisdénier, F-37000 Tours (FR).
CALONNE, Marc [FR/FR]; 4, rue Anatole France,
F-37220 Ile Bouchard (FR).

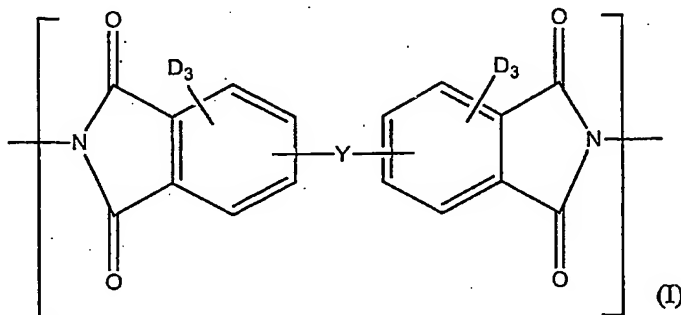
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PERDEUTERATED POLYIMIDES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF IN THE FORM OF
TRANSPARENT MATERIALS IN THE RANGE OF 2500-3500 CM⁻¹

(54) Titre : POLYIMIDES PERDEUTERES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE
MATERIAUX TRANSPARENTS DANS LA ZONE DE 2500 A 3500 CM⁻¹



(57) Abstract: The invention relates to
a deuterated polyimide whose skeleton
comprises an alternation between at least
one repeating unit of the formula (I),
wherein Y is a single linkage or a spacer
group and at least one repeating unit of the
following formula (II): -A¹-Z-, wherein A¹ is
perdeuterated aromatic group provided with
6-10 carbon atoms, Z is a single linkage or
a group selected from -O-C₆D₄-, -CO-C₆D₄-,
-C₆D₄-. The inventive polyimides are used,
in particular in the form of transparent
materials in the range of 2500-3500 cm⁻¹, for
example for laser devices.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un polyimide deutéré, dont le squelette comprend une alternance entre: au moins un
motif répétitif répondant à la formule (I) suivante dans laquelle Y représente une liaison simple ou un groupe espaceur; et au moins un
motif répétitif répondant à la formule (II) suivante A¹-Z- dans laquelle A¹ représente un groupe aromatique perdeutééré comportant de
6 à 10 atomes de carbone; Z représente une liaison simple ou un groupe choisi parmi -O-C₆D₄-, -CO-C₆D₄-, -C₆D₄-. Ces polyimides
sont notamment utilisés en tant que matériaux transparents dans la zone de 2500 à 3500 cm⁻¹, par exemple, dans des dispositifs de
laser.

WO 2004/092249 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

POLYIMIDES PERDEUTÉRÉS, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET
LEUR UTILISATION EN TANT QUE MATERIAUX TRANSPARENTS
DANS LA ZONE DE 2500 à 3500 cm^{-1}
DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention a trait à des polyimides aromatiques deutérés, présentant à la fois d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et optiques et présentant une transparence dans la zone de 10 2500 à 3500 cm^{-1} du spectre infrarouge et à un procédé de préparation de ces polymères et la mise en œuvre de ces polymères sous forme de films.

Ces polyimides trouvent notamment leur application en raison de leurs excellentes propriétés 15 mécaniques, thermiques, et optiques dans la préparation de matériaux organiques pour lasers de puissance utilisés notamment lors de la réalisation d'expériences de physique nucléaire.

Le domaine général de l'invention est donc 20 celui des matériaux organiques, présentant une transparence dans une gamme de longueurs d'onde donnée.

On précise que, dans le cadre de cette description, on entend par matériaux transparents dans une gamme de longueur d'onde donnée, des matériaux 25 aptes à laisser passer, sans absorption, des signaux optiques de longueur(s) d'onde appartenant à la gamme susmentionnée.

D'une façon générale, les matériaux organiques, tels que les polymères organiques, peuvent 30 engendrer une certaine atténuation optique des signaux optiques les traversant, c'est-à-dire une perte

d'intensité de ces signaux lumineux. Cette atténuation optique observée avec les polymères organiques peut être attribuée à l'absorption de certaines longueurs d'onde par les liaisons constitutives du polymère
5 (telle que l'absorption des harmoniques des bandes de vibration de valence des liaisons C-H) et également à la diffusion. Cette atténuation optique est ainsi liée directement à la structure chimique du polymère.

ETAT DE LA TECHNIQUE

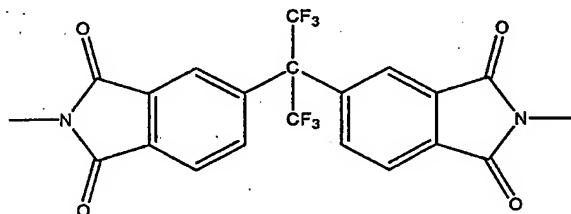
10 De nombreux travaux ont ainsi porté sur la recherche de polymères organiques présentant une structure chimique apte à diminuer les pertes optiques liées à l'absorption.

Ainsi, l'auteur Kaino dans l'article
15 'Polymers for Optical Transmission and Optical Signal Processing', Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, vol 43, 2000 [1] décrit des polymères deutérés et/ou fluorés tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polystyrène (PS) présentant une
20 atténuation optique minorée par rapport à leurs analogues non deutérés et/ou fluorés. Toutefois, ces polymères présentent l'inconvénient d'être peu stables thermiquement, dans la mesure où ils ne peuvent être utilisés pour des températures allant au-delà de 80°C.
25 Ces polymères ne peuvent ainsi être utilisés dans des domaines tels que l'optoélectronique et les lasers à haute puissance, qui nécessitent des propriétés thermiques bien supérieures à celles de ces polymères.

Des polymères susceptibles de présenter de
30 meilleures propriétés mécaniques et thermiques sont les polyimides aromatiques. Toutefois, ces polymères

présentent, du fait de la présence d'un grand nombre de liaisons C-H, des pertes optiques très importantes. Afin de contrer cet inconvénient, de nombreux auteurs ont cherché à modifier la structure de ces polymimides, notamment en modifiant les liaisons C-H de façon à obtenir des polyimides présentant des pertes optiques les plus faibles possibles, en particulier dans le domaine de l'infra-rouge.

L'auteur du document [1] et les auteurs Saint-Clair et al. dans l'article « Evaluation of Colorless Polyimide Film for Thermal Control Coating Applications », Sampe Journal, August 1985, pp 28-33 [2], ont décrit un polyimide aromatique comprenant un motif :



15

Du fait de la présence d'un groupement hexafluoroisopropylidène, ces polyimides présentent une absorption plus faible dans l'infra-rouge que les analogues hydrogénés et donc une perte optique plus faible dans cette zone. Toutefois, ces polymères comprennent encore des liaisons C-H dans le groupement phényle et donc une absorption importante dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} du spectre infrarouge. Ceci écarte ces polyimides d'une utilisation pour une application dans le domaine des lasers à haute puissance.

25

Les auteurs Ando et col. dans les brevets américains US 5,233,018 [3] et US 6,048,986 [4] décrivent des polyimides perfluorés de manière à obtenir une diminution des pics d'absorption dans une
5 fenêtre de transmission optique située dans le proche infra-rouge, c'est-à-dire de 5880 à 10 000 cm^{-1} . Toutefois, ces polymères ne sont pas totalement transparents dans le domaine situé de 2500 à 3500 cm^{-1} , à savoir un domaine de transmission mise en œuvre dans
10 les lasers à haute puissance.

Enfin, les auteurs Wallace et al. dans l'article 'Gas Absorption during ion-irradiation of a polymer target', Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 103 (1995), 435-439 [5] ont décrit un
15 polyimide partiellement deutéré (à 23%) comprenant un motif dianhydride pyromellitique-oxydianiline. Toutefois, ce polymère présente des propriétés mécaniques, telle qu'une contrainte à la rupture d'environ 110 Mpa, et des propriétés optiques
20 insuffisantes pour une application dans le domaine des lasers à haute puissance.

Ainsi, les polymères de l'art antérieur présentent tous l'un ou plusieurs des inconvénients
25 suivants :

- ils présentent des propriétés thermiques insuffisantes ;
- ils présentent des pics d'absorption d'intensité trop importante (c'est-à-dire une
30 atténuation optique trop importante) dans une fenêtre

de transmission donnée, en particulier dans la fenêtre de transmission comprise entre 2500 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} ;

- ils présentent des propriétés mécaniques difficilement compatibles avec la mise en œuvre de ces polymères dans des domaines nécessitant des propriétés
5 mécaniques très élevées.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Un but de la présente invention est de proposer de nouveaux polymères ne présentant pas les
10 inconvénients susmentionnés des polymères de l'art antérieur, et présentant notamment de hautes performances mécaniques (telle qu'une contrainte à la rupture supérieure à 110 MPa) et une totale transparence dans une zone de transmission de 2500 à
15 3500 cm^{-1} .

Un but de la présente invention est également de proposer un procédé de préparation de polymères conformes à la présente invention.

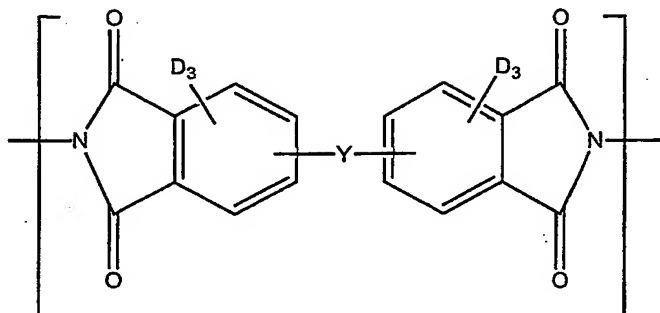
Un autre but de la présente invention est
20 de proposer des monomères utilisables dans le cadre du procédé de l'invention.

Un but de la présente invention est également de proposer des procédés de préparation de tels monomères.

Enfin, un but de la présente invention est
25 de proposer des films à base de polymères conformes à l'invention.

La présente invention a trait, selon un
30 premier objet, à un polyimide deutéré, dont le squelette comprend une alternance entre:

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (I) suivante :



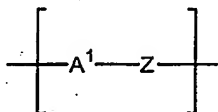
(I)

dans laquelle :

5 - Y représente une liaison simple ou un groupe espaceur ; et

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (II) suivante :

10



(II)

dans laquelle :

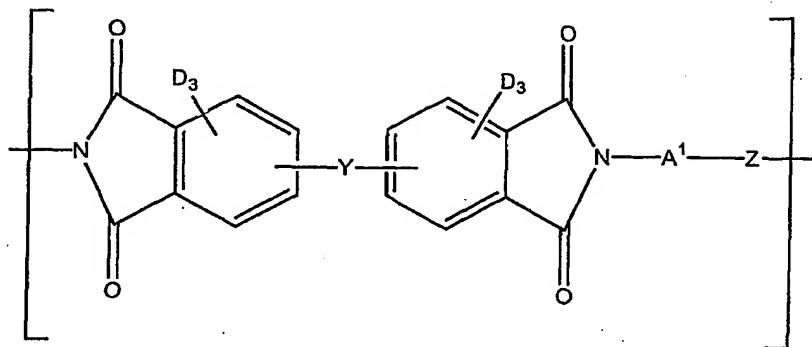
- A¹ représente un groupe aromatique perdeutééré comportant de 6 à 10 atomes de carbone ;

15 - Z représente une liaison simple ou un groupe choisi parmi -O-C₆D₄-, -CO-C₆D₄-, -C₆D₄-.

Ainsi, les polyimides de l'invention correspondent à des polymères alternés, dont le squelette comprend une alternance entre au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule

20

(II). En d'autres termes, lesdits motifs s'enchaînent de la manière suivante :



5 Outre l'alternance entre au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), le squelette des polyimides de l'invention peut comprendre d'autres motifs tels qu'un motif de formule (III), telle qu'explicitée ci-dessous.

10 Lorsque les polyimides de l'invention comprennent différents motifs répétitifs de formule (I) et différents motifs répétitifs de formule (II), l'alternance dans le squelette entre les différents motifs de formule (I) et les différents motifs de
15 formule (II) sera aléatoire.

 On entend, selon l'invention, par liaison simple, une liaison covalente. Ainsi, lorsque Z
20 représente une liaison simple, le motif de formule (II) correspond à un motif de formule $-A^1-$.

 On précise que par groupe espaceur on entend un groupe formant pont entre les deux groupes phényles et lié par liaison covalente à ceux-ci.

On précise que D₃ signifie que les cycles phényle sont substitués par 3 atomes de deutérium.

De manière surprenante, les auteurs de cette invention ont pu déterminer que ces polyimides
5 présentent d'excellentes propriétés mécaniques, telles qu'une contrainte à la rupture σ_r supérieure à 110 Mpa, un module d'Young E supérieure à 2 Gpa et une déformation à la rupture ϵ_r supérieure ou égale à 10 %.

De plus, les polyimides de l'invention sont
10 aptes à supporter des températures comprises entre -253 et 400°C, ce qui rend ces polyimides applicables dans une très large gamme de températures.

Enfin, le fait que ces polyimides comportent des groupes aromatiques perdeutérés
15 contribue à rendre ces polymères transparents dans le domaine de l'infra-rouge compris entre 2500 et 3500 cm⁻¹.

Comme mentionné précédemment, les polyimides de l'invention correspondent à des
20 polyimides aromatiques perdeutérés, c'est-à-dire dont tous les atomes d'hydrogène portés par les groupes aromatiques sont remplacés par des atomes de deutérium.

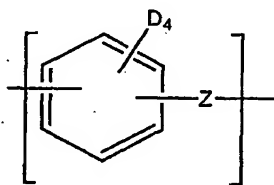
On précise que par groupe aromatique perdeutéré, on entend, dans ce qui précède et ce qui
25 suit, un groupe benzénique perdeutéré ou un groupe naphtalénique perdeutéré.

Le groupe Y formant pont entre les groupes phényles peut être une liaison simple ou un groupe espaceur. Lorsque Y est un groupe espaceur, il peut
30 être choisi parmi -O-, -CD₂-, -CO-, -SO₂-, -C₆D₄-.

De préférence, le nombre de répétition des motifs de formule (I) est égal au nombre de répétition des motifs de formule (II).

5 Des polyimides particuliers conformes à la présente invention sont des polyimides, dont le squelette comprend une alternance entre un motif répétitif de formule (I) définie ci-dessus et un motif répétitif de formule (IIa) :

10



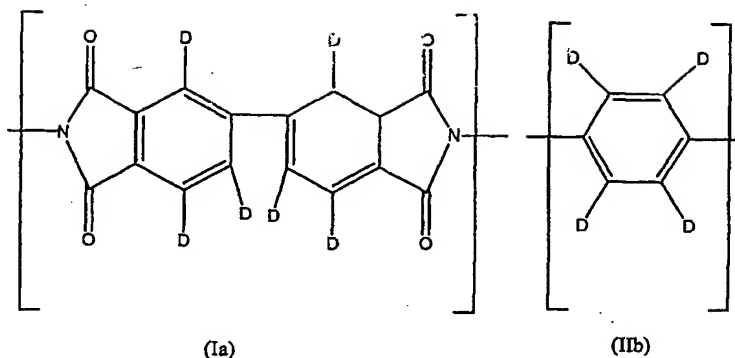
(IIa)

dans laquelle Z répond à la même définition que celle donnée précédemment.

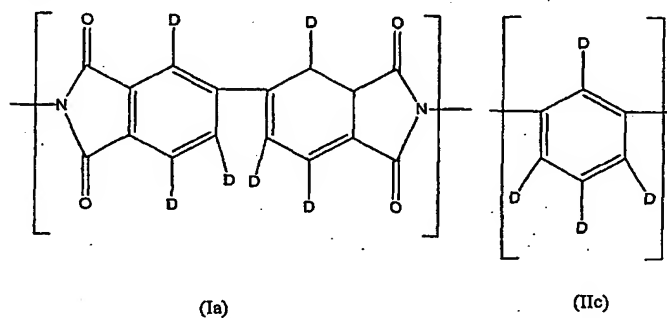
15

Des polyimides encore plus particuliers sont les polyimides choisis parmi :

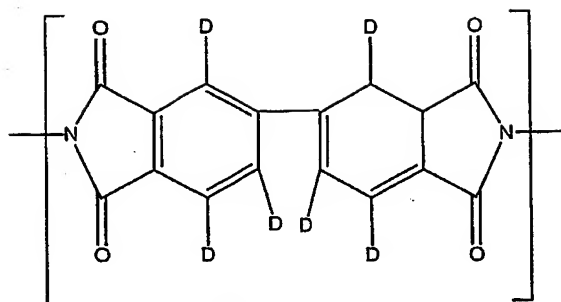
-les polyimides comprenant un motif
20 répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIb) suivantes :



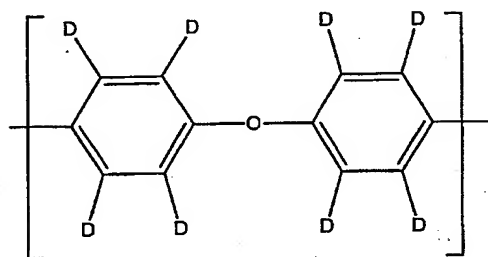
-les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de
5 formule (IIc) suivantes :



-les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de
formule (IIId) suivantes :



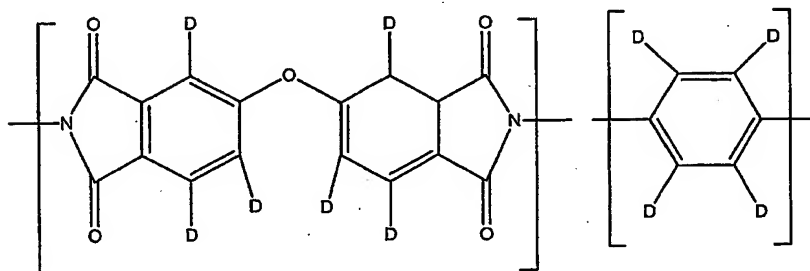
(Ia)



(IIId)

-les polyimides comprenant un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIb) suivantes :

5

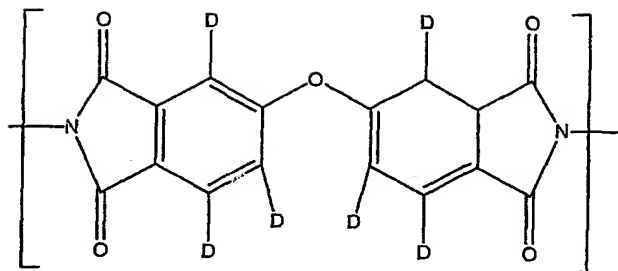


(Ib)

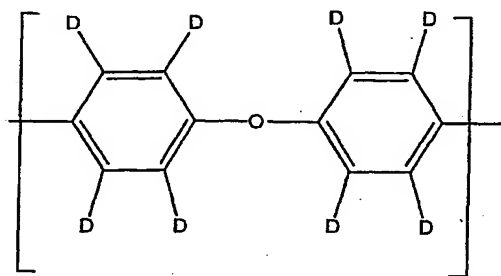
(IIb)

-les polyimides comprenant un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIId) suivantes :

12

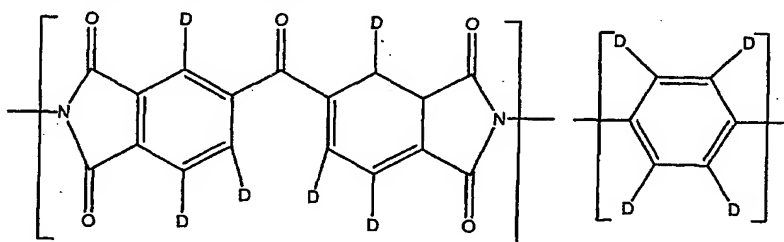


(Ib)

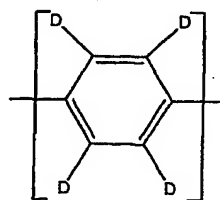


(IIId)

-les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de
5 formule (IIb) suivantes :



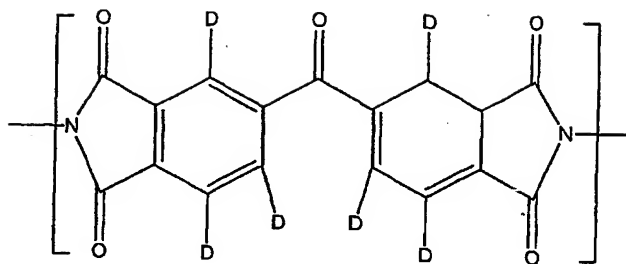
(Ic)



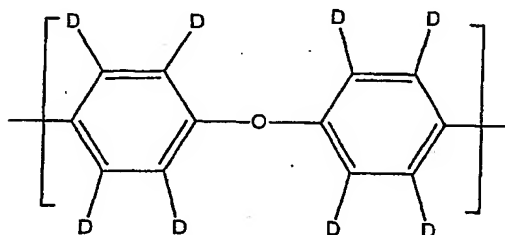
(IIb)

-les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de
10 formule (IIId) suivantes :

13



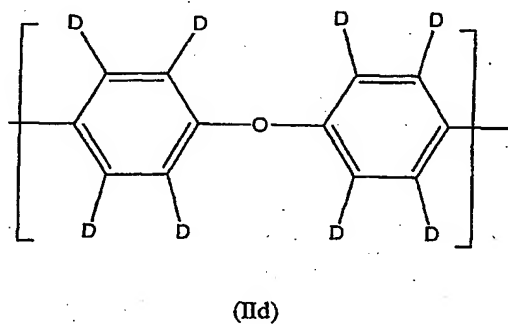
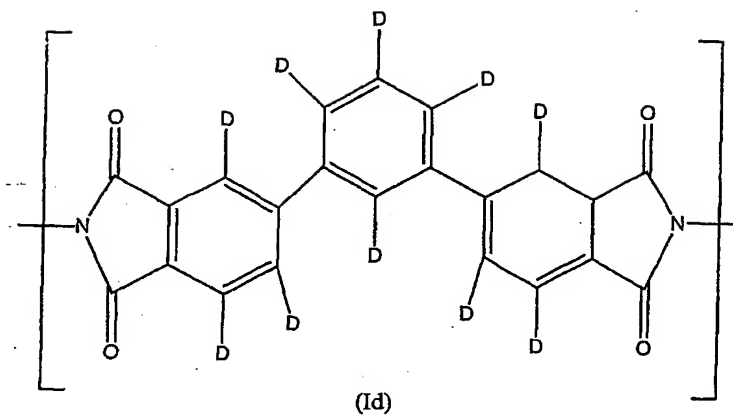
(Ic)



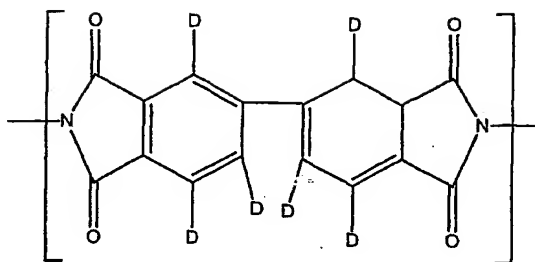
(IIId)

-les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Id) et un motif répétitif de
5 formule (IIId) suivantes :

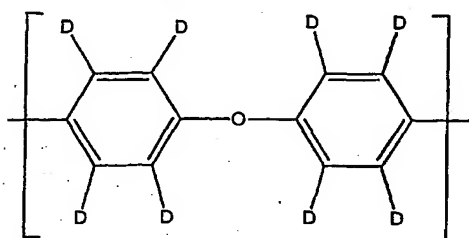
14



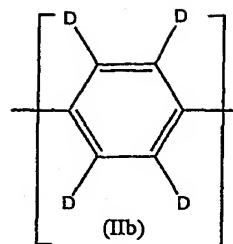
-les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Ia), un motif répétitif de
5 formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId)
suivantes :



(Ia)

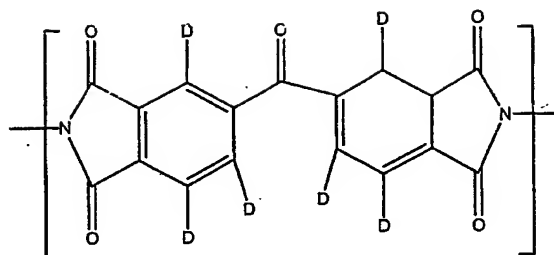


(IIa)

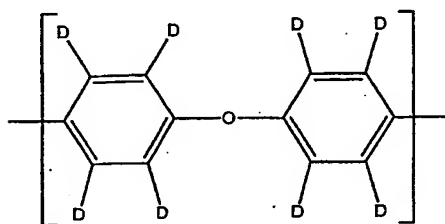


(IIb)

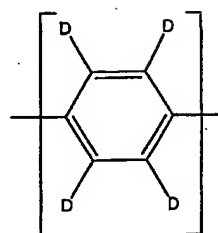
-les polyimides comprenant un motif répétitif de formule (Ic), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) suivantes :



(Ic)



(IId)



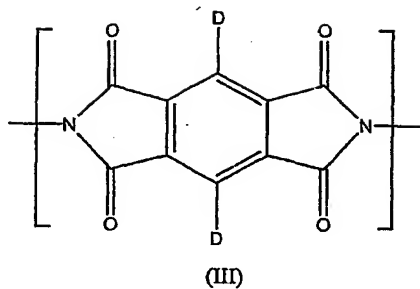
(IIb)

Il est entendu, que selon l'invention, ces polyimides particuliers comprennent un squelette constitué d'une alternance entre un motif particulier rentrant dans la définition des motifs de formules (I) et un motif particulier rentrant dans la définition des motifs de formule (II).

Ces polymères particuliers présentent notamment une totale transparence dans la zone s'échelonnant de 2500 à 3500 cm^{-1} et d'excellentes propriétés mécaniques, telles qu'une contrainte à la rupture supérieure à 110 Mpa.

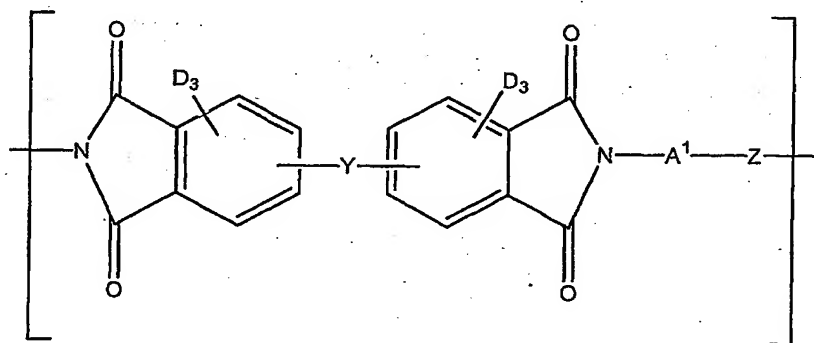
Selon l'invention, les polyimides deutérés peuvent comprendre, en outre, d'autres motifs imides, en particulier, un motif imide répondant à la formule (III) suivante :

17



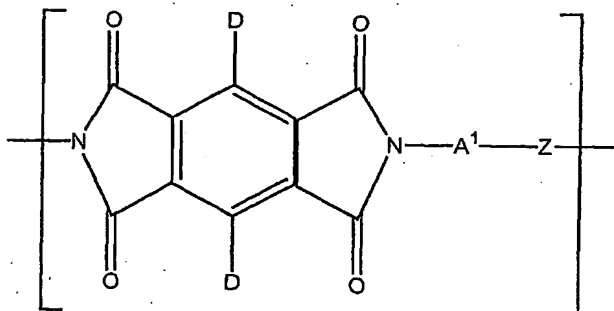
Dans ce cas de figure, les polyimides
comporteront un squelette formé d'une alternance entre
5 un motif de formule (I) et un motif de formule (II) et
d'une alternance entre un motif de formule (II) et le
motif de formule (III).

En d'autres termes, le squelette comportera
les motifs suivants :



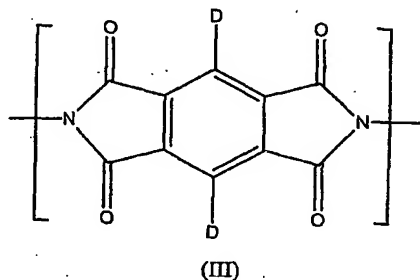
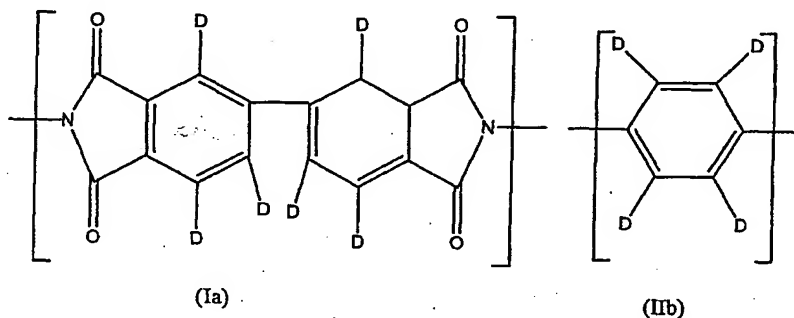
10

et :



l'ordre d'enchaînements de ces motifs étant aléatoire.

Des polyimides particuliers répondant à la
 5 définition donnée dans le paragraphe précédent sont des
 polyimides comprenant un motif répétitif de formule
 (Ia), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif
 répétitif de formule (III) suivantes :



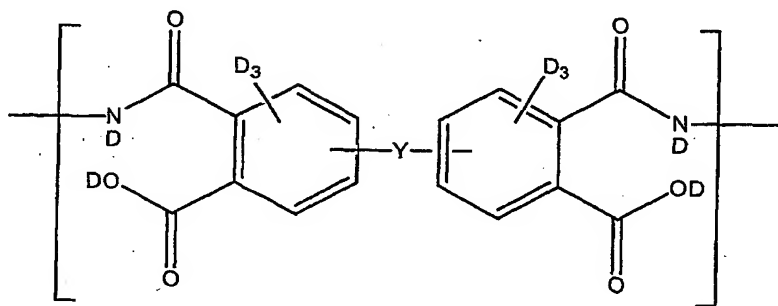
10

Dans ce cas, l'alternance dans le squelette
 se fera entre le motif de formule (Ia) et (IIb) et
 entre le motif de formule (III) et le motif de formule
 (IIb), ceci de manière aléatoire.

15

Les polyimides conformes à la présente
 invention peuvent être préparés par tout type de
 procédé.

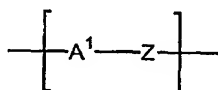
En particulier, les polyimides de l'invention peuvent être préparés par un procédé, comprenant une étape consistant à traiter par un chauffage à une température adéquate une solution d'un poly(amide-acide), dont le squelette comprend une alternance entre au moins un motif répétitif de formule (IV) :



(IV)

dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée précédemment ; et

au moins un motif répétitif de formule (II) :



(II)

15

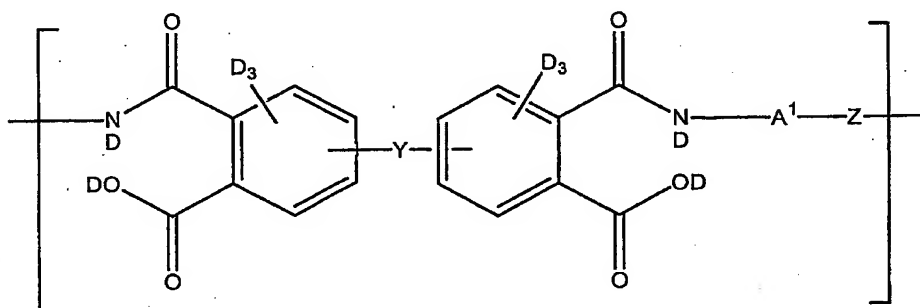
dans laquelle A¹ et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment, la température de chauffage adéquate étant déterminée de manière à obtenir une imidisation totale dudit poly(amide-acide).

20

Lorsque les polyimides de l'invention comprennent également un motif de formule (III) tel que défini ci-dessus, ces polyimides sont préparés à partir

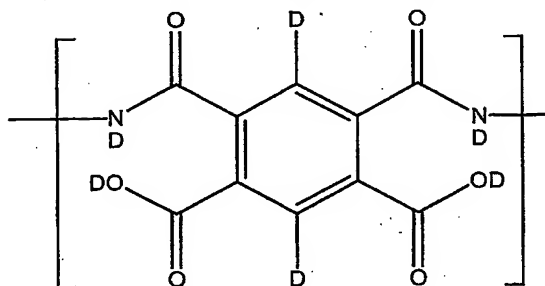
d'une solution de poly(amide-acide), dont le squelette comprend à la fois :

- une alternance entre au moins un motif répétitif de formule (IV) et un motif de formule (II), ce qui revient à dire que le poly(amide-acide) comprend un motif répétitif de formule :

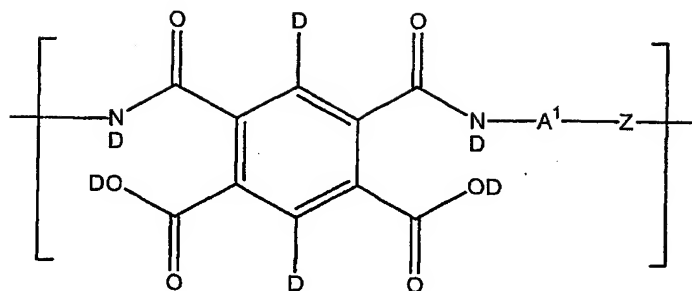


et

- 10 -une alternance entre un motif de formule (IVa) :

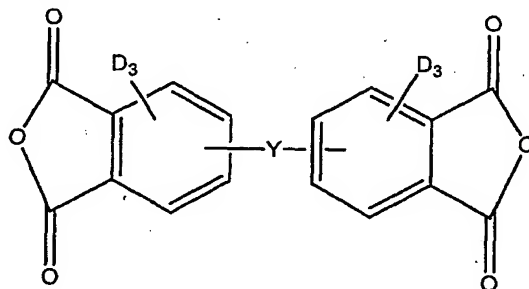


- et au moins un motif de formule (II), ce qui revient à dire que le poly(amide-acide) comprend un motif
- 15 répétitif de formule suivante :



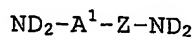
Le chauffage à une température adéquate peut s'effectuer à l'air, ou de préférence sous
 5 atmosphère de gaz inerte, tel qu'une atmosphère d'argon ou d'azote, à une température s'échelonnant, par exemple, de 80 à 400 °C pendant une durée s'échelonnant, par exemple, de 1 à 8 heures.

Selon le procédé de l'invention, la
 10 solution de poly(amide-acide) susmentionné peut être préparée par polycondensation dans un solvant d'au moins un monomère de formule (V) suivante :



(V)

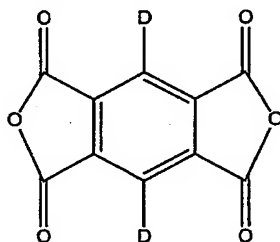
dans laquelle Y répond à la même définition que celle
 15 donnée précédemment, et
 d'au moins un monomère de formule (VI) suivante:



(VI)

dans laquelle A¹ et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment, les monomères de formules (V) et (VI) étant, de préférence, mis à réagir en proportions stoechiométriques.

- 5 Lorsque la solution de poly(amide-acide) comprend également un motif de formule (IVa), la polycondensation se fera en présence également d'un monomère de formule suivante :

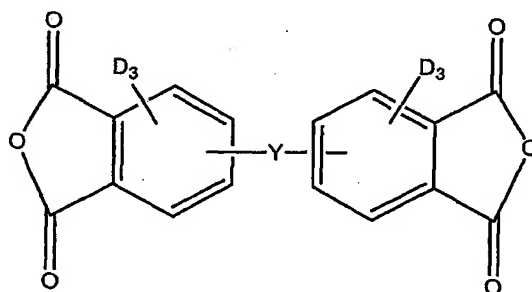


10

- La préparation de cette solution de poly(amide-acide) est effectuée, de préférence, dans un solvant dipolaire aprotique, tel que du N-méthylpyrrolidone (NMP), du diméthylformamide (DMF) et
15 du diméthylacétamide (DMAC), à température ambiante sous atmosphère de gaz inerte, la concentration de la solution pouvant varier, par exemple, de 5 à 15%.

- Pour obtenir un précurseur poly(amide-acide) de masse moléculaire élevée, les monomères
20 susmentionnés doivent être, de préférence, mis en présence, en proportions stoechiométriques. De plus, les monomères seront avantageusement purifiés avant utilisation, pour éliminer toute trace d'eau, qui pourrait engendrer l'hydrolyse du monomère dianhydride
25 et toute trace d'impuretés qui pourrait déséquilibrer la stoechiométrie. Ces monomères peuvent être purifiés, par exemple, par sublimation.

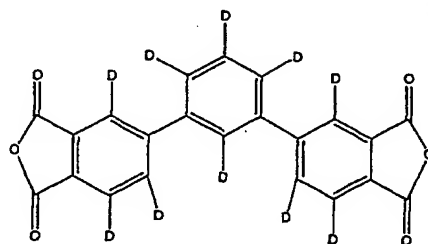
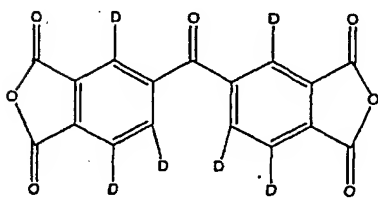
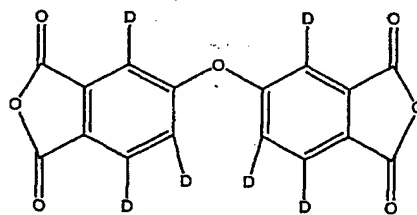
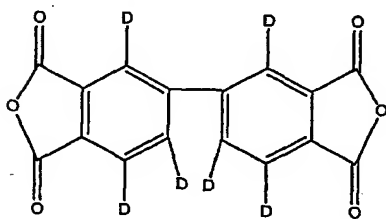
L'invention a également pour objet des monomères dianhydrides pouvant être utilisés dans le cadre du procédé de l'invention, répondant à la formule (V) suivante :



(V)

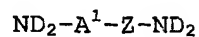
dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée précédemment.

Des monomères particuliers conformes à la formule (V) sont des monomères de formules suivantes :



Les monomères diamines deutérés, pouvant être utilisés dans le cadre du procédé de l'invention,

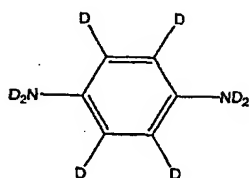
sont des monomères répondant à la formule générale (VI) suivante :



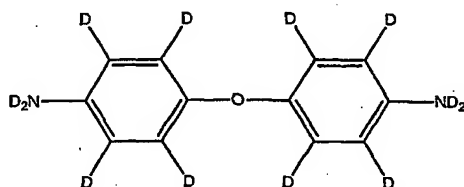
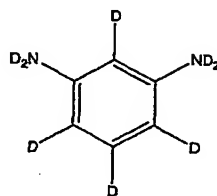
(VI)

5 dans laquelle A^i et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment.

Des monomères diamines particuliers conformes à la formule (VI) sont les monomères de formules suivantes :

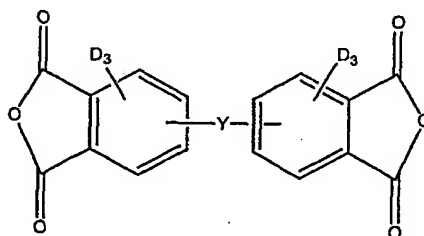


10



15 Ces monomères diamines deutérés sont notamment disponibles chez Aldrich et CDN-Isotopes.

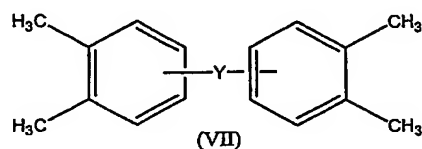
L'invention a également pour objet un procédé de préparation de monomères de formule (V) suivante :



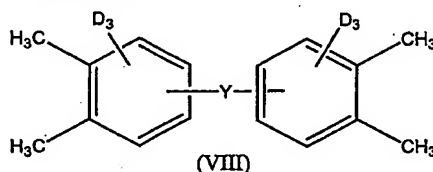
(V)

dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée précédemment, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- 5 - soumettre un composé de formule (VII) suivante :

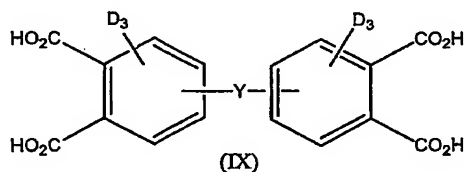


à une deutération de façon à obtenir un composé de formule (VIII) suivante:



10

- soumettre le composé précédemment obtenu à une oxydation, de manière à obtenir un composé de formule (IX) suivante :



15

- soumettre le composé précédemment obtenu à une cyclodéshydratation, de façon à obtenir le composé de formule (V).

20 Les composés tétraméthylés de départ, représentés par la formule (VII) sont des composés disponibles commercialement chez Lancaster ou peuvent être préparés, le cas échéant, par des méthodes de synthèse à la portée de l'homme du métier. Ces composés de départ, conformément au procédé de l'invention,

subissent une étape de deutération totale des noyaux aromatiques sans deutération des groupes méthyles, de façon à obtenir les composés représentés par la formule (VIII). Cette étape de deutération est effectuée
5 avantageusement par chauffage à une température adéquate, par exemple de 250°C, du composé tétraméthylé de départ en milieu acide deutéré (tel qu'une solution de DCl) et en présence d'eau deutérée, sous une pression moyenne, c'est-à-dire une pression pouvant
10 s'échelonner jusqu'à 40-45 bars. Cette étape de deutération est avantageusement mise en œuvre dans un appareil de Parr, qui est un appareil destiné aux réactions à réaliser sous pression moyenne. L'étape de deutération explicitée ci-dessus est décrite, plus en
15 détail, dans la publication de Werstiuk et al. « The High Temperature and Dilute Acid (HTDA) Procedure as a General Method of Replacing Aromatic Hydrogen by Deuterium », Can.J.Chem, vol 52, 2169-2171, 1973 [6].

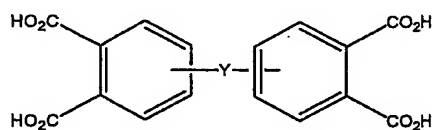
Les composés deutérés de formule (VIII)
20 subissent ensuite une étape d'oxydation destinée à transformer les groupes méthyles en groupes -COOH. Avantageusement, cette étape d'oxydation est mise en œuvre en faisant réagir le composé de formule (VIII) avec du permanganate de potassium en milieu biphasique
25 (phase aqueuse/phase organique) en présence d'un agent de transfert de phase. La phase organique peut se composer, par exemple, d'un solvant halogéné tel que le dichloroéthane et l'agent de transfert de phase peut être un sel d'ammonium, tel que le bromure de
30 tétrabutylammonium ou le bromure de cétyltriméthylammonium. De plus amples renseignements

concernant cette étape d'oxydation, et notamment le mécanisme réactionnel mis en jeu, figurent dans la publication de Artamkina et al. dans « Oxidation of Alkyl Aromatic Compounds With Potassium Permanganate Under The Conditions of Interphase Catalysis », traduit de Zhurnal Organicheskoi Khimii, vol.16, n°4, 99, 698-702, April 1980 [7].

Enfin, le composé tétracarboxylique de formule (IX) est soumis à une étape de cyclodéshydratation. Cette étape peut être effectuée soit par sublimation du composé (IX), soit par chauffage en présence d'anhydride acétique, étape à l'issue de laquelle, l'on obtient les monomères dianhydrides perdeutérés souhaités.

15

Alternativement, le procédé de préparation d'un monomère de formule (V) peut consister à soumettre un composé de formule (X) :



20

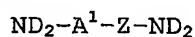
à une deutération des noyaux aromatiques, à une pression supercritique, de façon à obtenir le composé de formule (V) susmentionné.

On précise, que la pression supercritique correspond à une pression sensiblement égale à 220 bars. Les composés de formule (X) peuvent être disponibles commercialement chez Interchim ou préparés par des méthodes de synthèse classiques à la portée de

25

l'homme du métier. L'étape de deutération est similaire à celle déjà décrite précédemment.

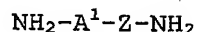
L'invention a trait également à un procédé
5 de préparation de monomères de formule (VI) :



(VI)

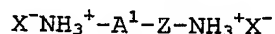
dans laquelle A^1 et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment, ledit procédé
10 comprenant successivement les étapes suivantes :

- faire réagir un composé de formule (XI) suivante:



(XI)

15 avec un acide minéral HX de façon à obtenir un sel d'ammonium de formule (XII) suivante :



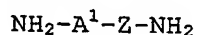
(XII)

dans laquelle X représente un halogénure, tel qu'un
20 chlorure ou un bromure ;

- faire réagir ledit sel d'ammonium avec de l'eau deutérée sous une pression adéquate, suivie d'une réaction avec une base de manière à obtenir le monomère de formule (VI).

25

Alternativement, le procédé de préparation d'un monomère de formule (VI) peut consister à faire réagir le composé de formule (XI) suivante:



(XI)

30

avec de l'eau deutérée en milieu basique sous une pression adéquate pour obtenir un monomère de formule (VI).

Les composés de base de formule (XI) sont
5 des composés disponibles commercialement chez Aldrich et Interchim. La préparation d'un sel d'ammonium consiste à faire réagir sur le composé diamine de formule (XI) un acide tel que l'acide chlorhydrique. Le sel d'ammonium formé subit ensuite une étape de
10 deutération consistant à échanger les hydrogènes portés par le ou les groupe(s) aromatique(s) et les groupes amines par du deutérium par action de l'eau deutérée suivi d'une étape finale de traitement avec une base telle que NaOH ou NaOD pour obtenir les monomères
15 diamines deutérés souhaités. De préférence, l'étape de deutération est mise en œuvre à une température allant de 100 à 375°C sous une pression moyenne, par exemple de 15 à 50 bars voire jusqu'à 220 bars, de préférence, dans un appareil de Parr.

20

L'invention a trait à un film (ou membrane) à base d'un polyimide deutéré tel que défini précédemment.

On précise que, selon l'invention, on
25 entend par film (ou membrane) une couche uniforme de polyimide sur un support, cette couche résultant d'un dépôt sur ledit support d'une solution de (polyamide-acide) définie précédemment ladite solution ayant subi un traitement d'imidisation totale. On précise que
30 cette couche peut être maintenue sur le support (« film

supporté) ou peut être détachée de ce même support (« film autosupporté »).

Ce film peut être préparé par tout type de procédés connus de l'homme du métier.

5 En particulier, ces films peuvent être préparés par la technique du « hand-coating ». Cette technique consiste à déposer sur un support une solution de poly(amide-acide) telle que définie précédemment, le support pouvant être en un matériau
10 tel que du verre. La solution est ensuite séchée, par exemple, à une température de 65 à 80°C, puis soumis à un programme de chauffage, par exemple, à une température de 100 à 400°C, afin d'imidiser le poly(amide-acide) en polyimide. Le support peut être
15 ensuite immergé dans l'eau, permettant au film perdeutééré de se décoller.

Le film peut être caractérisé par spectroscopie infrarouge, la spectroscopie infrarouge permettant notamment de détecter la présence du groupe
20 imide par une bande d'absorption située à 1790 cm^{-1} et les bandes relatives aux liaisons C-D sortant dans la zone comprise entre 2000 et 2500 cm^{-1} .

Ces films présentent d'excellentes propriétés mécaniques, une excellente résistance à la
25 température ainsi qu'une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Enfin, la présente invention a trait à l'utilisation d'un polyimide deutéré conforme à
30 l'invention en tant que matériau transparent dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les exemples 1 à 11 illustrent la préparation de polyimides conformes à l'invention.

Chacun de ces exemples illustre la préparation d'un intermédiaire poly(amide-acide) suivie
10 de la transformation de cet intermédiaire en polyimide.

Chacun des polyimides préparés dans ces exemples ont été caractérisés par des essais mécaniques, des essais thermiques et par spectroscopie infra-rouge.

15 Plus précisément, les polyimides préparés ont été caractérisés mécaniquement par traction sur des éprouvettes normalisées, découpées à l'emporte-pièce de manière à déterminer :

- le module d'Young E, exprimé en Gpa ;
- 20 - la contrainte à la rupture, exprimée en Mpa ;
- la déformation à la rupture, exprimée en %.

Les essais thermiques ont consisté à
25 déterminer le coefficient d'expansion thermique (noté CTE et exprimé en 10^{-5} K), ce coefficient pouvant être déterminé de deux façons différentes :

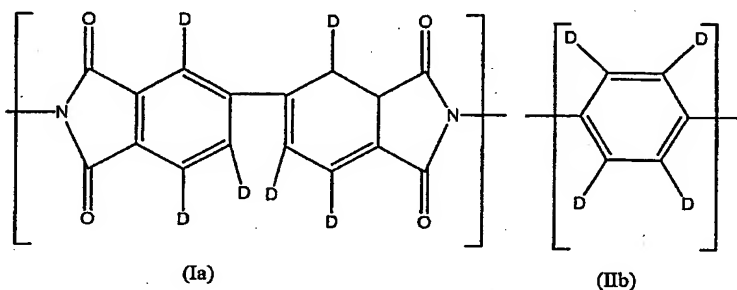
- soit par le biais d'un polyimide déposé sous forme de films sur un support (intitulée par la
30 suite «méthode supportée ») ;

- soit par le biais d'un polyimide sous forme de film non supporté (intitulée par la suite « méthode non supportée »).

Enfin, les polyimides préparés ont été caractérisés par spectroscopie IR, de manière à démontrer la totale transparence de ces polyimides dans la zone s'échelonnant de 2500 à 3500 cm^{-1} .

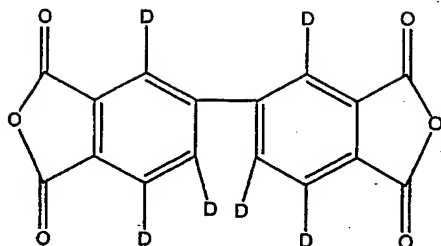
EXEMPLE 1.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comportant un squelette formé d'une alternance entre un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIb) :

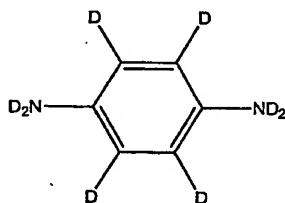


Les réactifs de base sont les suivants :

- le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



5

Dans un tricol de 250 mL placé sous un courant d'argon contenant la diamine perdeutérée p-PDA- d_8 , purifiée au préalable par sublimation, et mise en solution dans de la N-méthylpyrrolidone (NMP) anhydre, on ajoute progressivement la dianhydride perdeutérée, le BPDA- d_6 , en quantités stoechiométriques afin d'atteindre la concentration voulue. Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation et à température ambiante durant 20 à 24 heures.

15

Au terme de cette étape, la solution de poly(amide-acide) obtenue de couleur jaune clair et visqueuse (valeur de viscosité inhérente comprise entre 230 et 280 mL.g⁻¹ sur une solution à 5 g.L⁻¹ et à 30°C) est versée dans un flacon spécifique en verre.

20

Ensuite, un film de la solution de poly(amide-acide) obtenu est déposé sur une plaque de verre, ladite plaque étant munie de cales d'épaisseur de 20 à 30 μm correspondant à l'épaisseur désirée du

film. On place ensuite la plaque de verre sur une plaque thermo-régulée pour réaliser la phase de séchage. Le cycle thermique de séchage est réalisé entre 50 et 80°C par paliers. Le film obtenu après
5 séchage est placé dans une étuve pour réaliser une étape de recuit. Cette étape permet de convertir le film de poly(amide-acide) en polyimide par une réaction de cyclodéshydratation. Le cycle thermique de recuit est compris entre 100 et 300°C avec une vitesse de
10 montée en température de 1 à 5°C par minute. La plaque est ensuite immergée dans un bain d'eau afin de décoller le film en polyimide de la plaque de verre.

Le film obtenu de BPDA-d₆/p-PDA-d₈ subit les
15 analyses suivantes :

- un spectre IR réalisé en transmission ;
- des tests mécaniques conduisant à des valeurs de modules d'Young, de contrainte à la rupture et de déformation à la rupture ;
- 20 - une mesure de coefficient d'expansion thermique, selon deux méthodes : la méthode non supportée et la méthode supportée.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe les
25 résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 1.

| Produit de l'exemple 1 BPDA-d ₆ /pPDA-d ₈ | Valeur |
|--|---------|
| Module de Young E (en Gpa) | 8 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 335 |
| Déformation à la rupture ε_r (en %) | 20 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 0,4-1,7 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2247 |

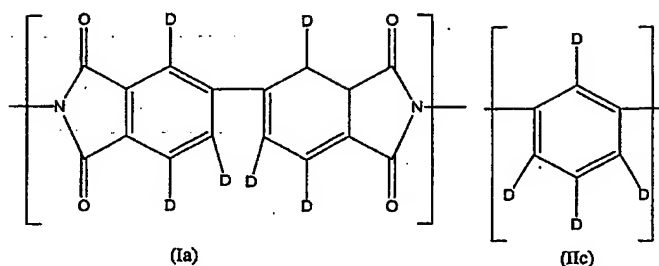
Ainsi, le spectre IR du produit de l'exemple 1 présente un pic d'absorption à 2247 cm^{-1} correspondant à l'absorption d'une liaison carbone-deutérium aromatique et ne présente pas de pics d'absorption correspondant aux liaisons C-H aromatiques à 3080 cm^{-1} . Ce produit présente une totale transparence (c'est-à-dire aucune atténuation optique) dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également d'excellentes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 335 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

15 EXEMPLE 2.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide dont le squelette est formé d'une alternance

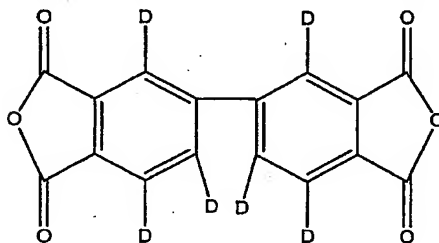
entre un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIc) :



5

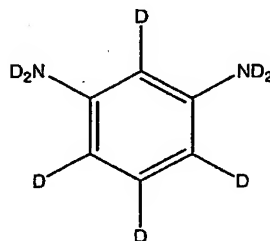
Les réactifs de base sont les suivants :

- le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



10

- le m-phénylène diamine- d_8 (abrégé m-PDA- d_8) de formule :



15

Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BPDA- d_6 /m-PDA- d_8 , est préparé selon le même mode

opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 2 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 2

| Produit de l'exemple 2 BPDA-d ₆ /m-PDA-d ₈ | Valeur |
|--|---------|
| Module de Young E (en Gpa) | 8 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 340 |
| Déformation à la rupture ε_r (en %) | 20 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 0,1-1,9 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2255 |

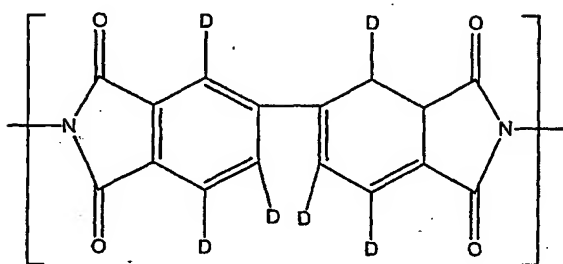
Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également d'excellentes propriétés mécaniques (telles qu'une contrainte à la rupture de 340 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

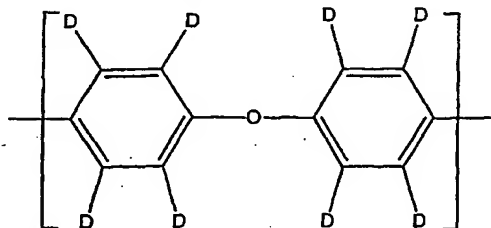
EXEMPLE 3.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide dont le squelette est formé d'une alternance

entre un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IId) :



(Ia)

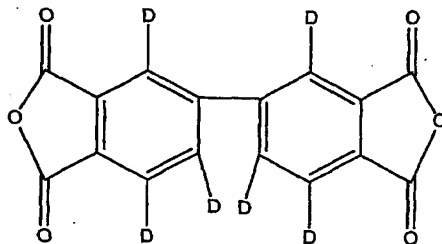


(IId)

5

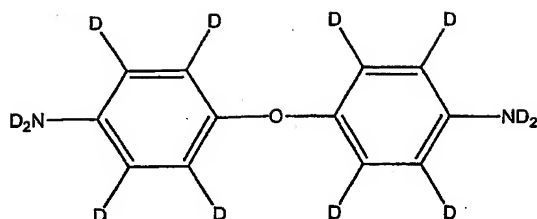
Les réactifs de base sont les suivants :

- le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



10

- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de formule :



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BPDA-d₆/ODA-d₁₂, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 3 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

10

TABLEAU 3

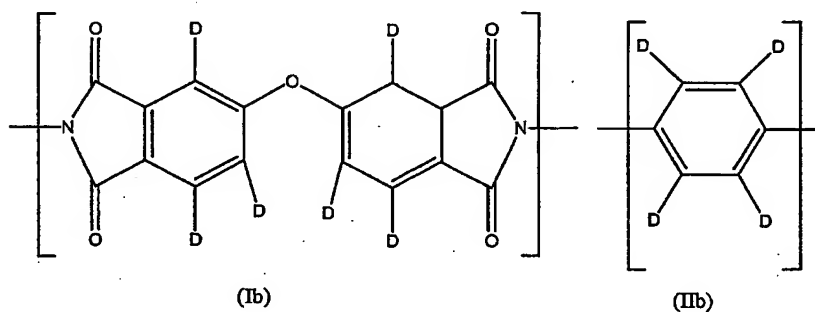
| Produit de l'exemple 3 BPDA-d ₆ /ODA-d ₁₂ | Valeur |
|--|---------|
| Module de Young E (en Gpa) | 4 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 120 |
| Déformation à la rupture ϵ_r (en %) | 20 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 1,7-5,0 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2254 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 120 MPa) que les produits de l'art antérieur.

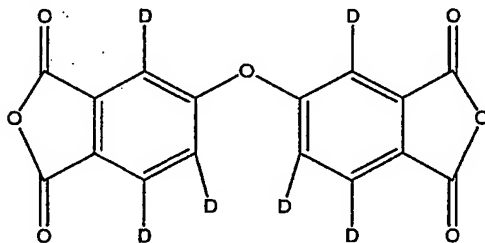
5 EXEMPLE 4.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide dont le squelette est formé d'une alternance entre un motif répétitif de formule (Ib) et un motif
10 répétitif de formule (IIb) :

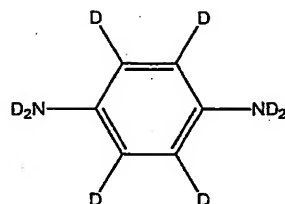


Les réactifs de base sont les suivants :

15 - le dianhydride bis(3,4-dicarboxyphénylène)éther- d_6 (abrégé ODPA- d_6) de formule:



- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé ODPA-d₆/PDA-d₈, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 4 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

10

TABLEAU 4

| Produit de l'exemple 4 ODPA-d ₆ /PDA-d ₈ | Valeur |
|--|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 6 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 180 |
| Déformation à la rupture ϵ_r (en %) | 15 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 2,6 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2260 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

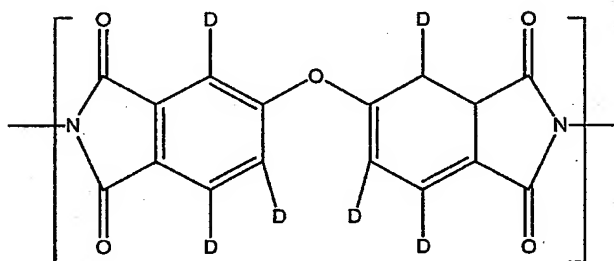
Ce produit présente également de très bonnes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 180 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

5

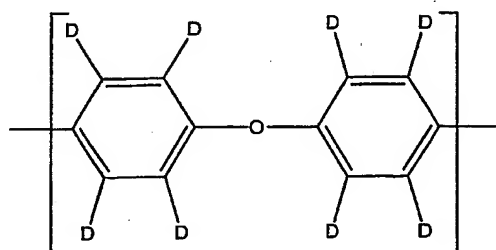
EXEMPLE 5.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide dont le squelette est formé d'une alternance entre un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIId) :

10



(Ib)

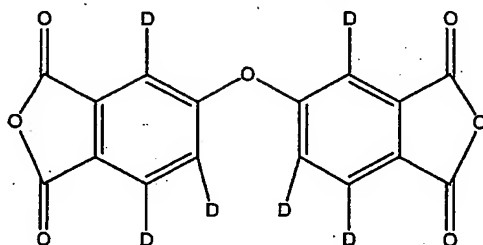


(IIId)

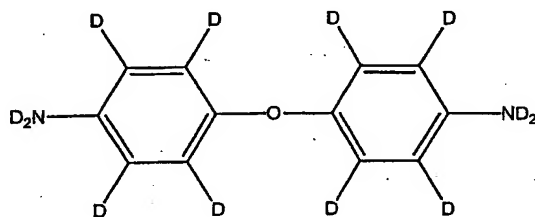
15

Les réactifs de base sont les suivants :

- le dianhydride bis(3,4-dicarboxyphénylène)éther-d₆ (abrégé ODPA-d₆) de formule:



- l'oxydianiline-d₁₂ (abrégé ODA-d₁₂) de
5 formule :



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé ODPA-d₆/ODA-d₈, est préparé selon le même mode
10 opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 5 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 5

| Produit de l'exemple 5 ODPA-d ₆ /ODA-d ₈ | Valeur |
|--|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 3 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 140 |
| Déformation à la rupture ϵ_r (en %) | 70 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 4 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2255 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

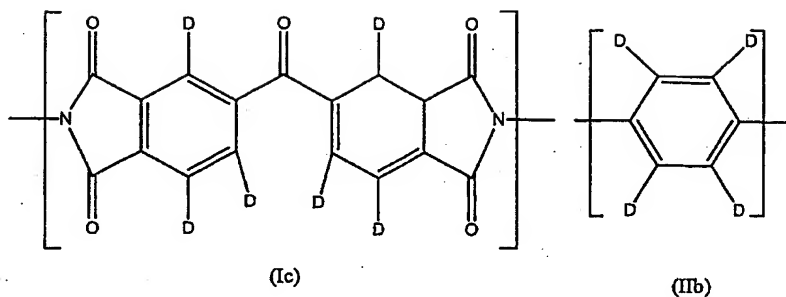
5 Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 140 MPa) que les produits de l'art antérieur.

EXEMPLE 6.

10

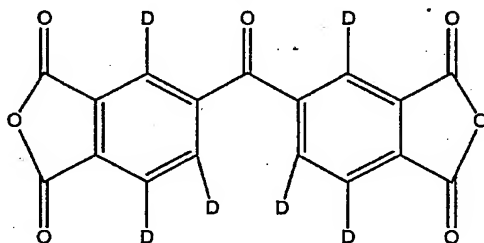
Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide, dont le squelette est formé d'une alternance entre un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIb) :

15

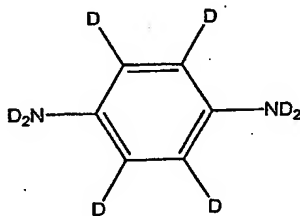


Les réactifs de base sont les suivants :

- 5 - le dianhydride-3,3',4,4'-benzophénone-
d₆ (abrégé BTDA-d₆) de formule :



- le p-phénylène diamine-d₈ (abrégé p-PDA-
d₈) de formule :



10

Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé
BTDA-d₆/pPDA-d₈, est préparé selon le même mode
opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes
15 analyses.

Le tableau 6 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 6

| Produit de l'exemple 6 BTDA-d ₆ /pPDA-d ₈ | Valeur |
|--|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 7 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 175 |
| Déformation à la rupture ε_r (en %) | 10 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 1,7-4 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2251 |

5

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de très bonnes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 175 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

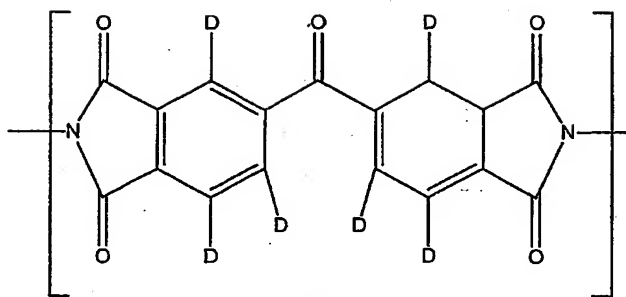
10

EXEMPLE 7.

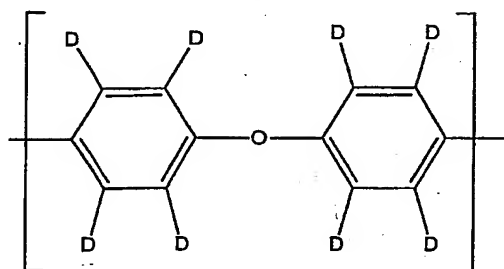
15

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide dont le squelette est formé d'une alternance entre un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIId) :

47



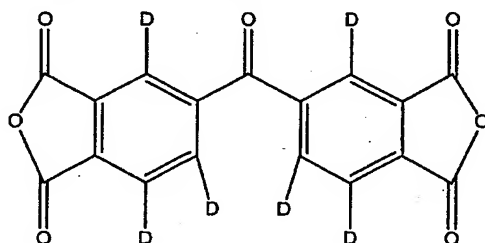
(Ic)



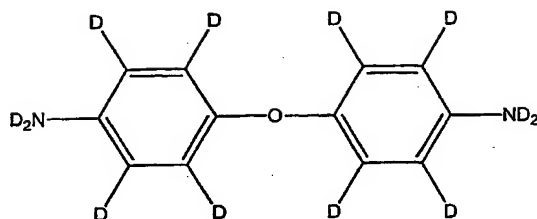
(IIId)

Les réactifs de base sont les suivants :

- le dianhydride-3,3',4,4'-benzophénone-
5 d₆ (abrégé BTDA-d₆) de formule :



- l'oxydianiline-d₁₂ (abrégé ODA-d₁₂) de
formule :



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BTDA-d₆/ODA-d₁₂, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 7 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

10

TABLEAU 7

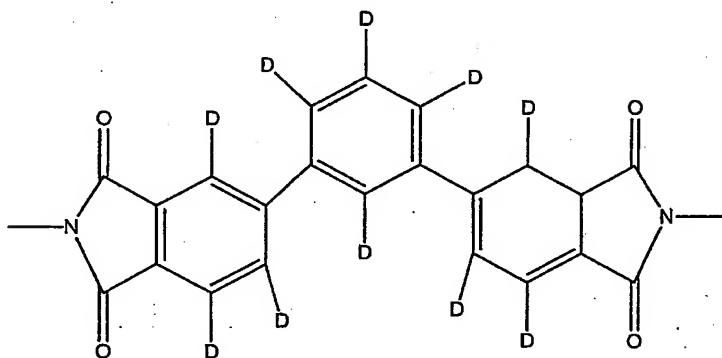
| Produit de l'exemple 7 BTDA-d ₆ /ODA-d ₁₂ | Valeur |
|--|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 3 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 135 |
| Déformation à la rupture ϵ_r (en %) | 60 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 3,5-5 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2256 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

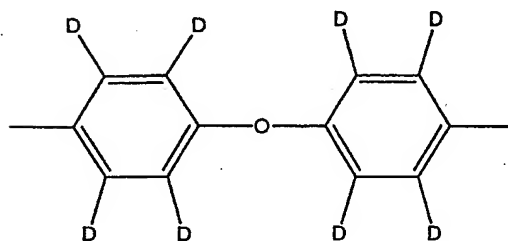
Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques que des produits de l'art antérieur.

5 EXEMPLE 8.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide dont le squelette est formé d'une alternance entre un motif répétitif de formule (Id) et un motif répétitif de
10 formule (IIId) :



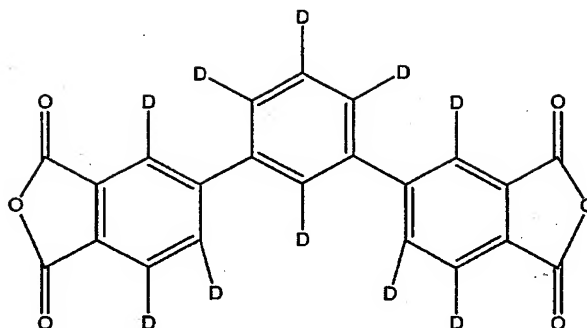
(Id)



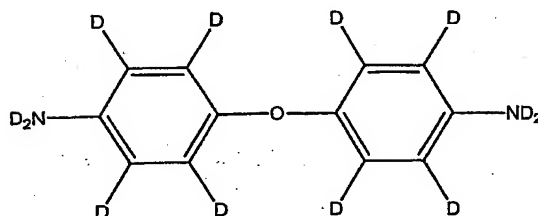
(IIId)

Les réactifs de base sont les suivants :

15 - le dianhydride-3,3'',4,4''-m-terphénylique-d₁₀ (abrégé MTPDA-d₁₀) de formule :



- 1'oxydianiline-d₁₂ (abrégé ODA-d₁₂) de formule :



5

Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé MTPDA-d₁₀/ODA-d₈, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

10

Le tableau 8 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 8

| Produit de l'exemple 8 MTPDA-d ₁₀ /ODA-d ₈ | Valeur |
|--|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 3 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 130 |
| Déformation à la rupture ϵ_r (en %) | 40 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 2-4 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2240 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

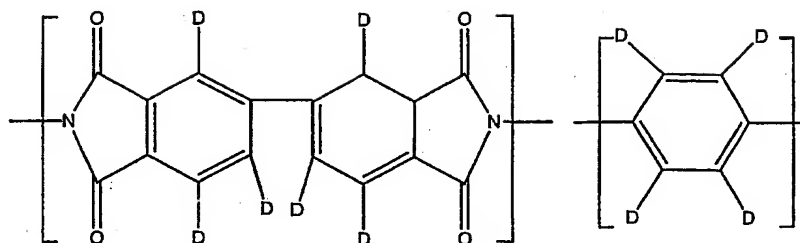
- 5 Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 130 Mpa) que des produits de l'art antérieur.

EXEMPLE 9.

10

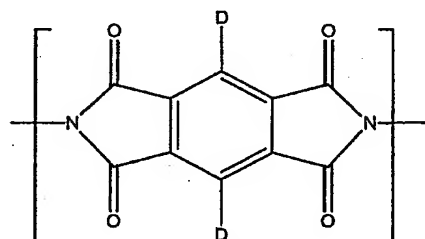
Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ia), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (III) :

15



(Ia)

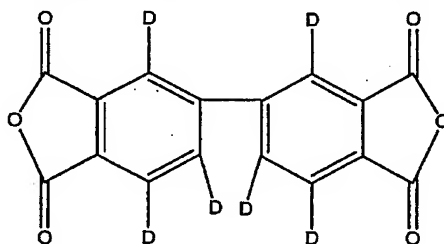
(IIb)



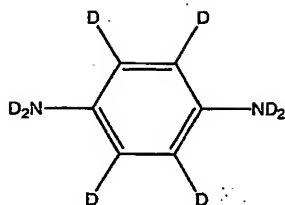
(III)

Les réactifs de base, sont les suivants :

- 5 - le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :

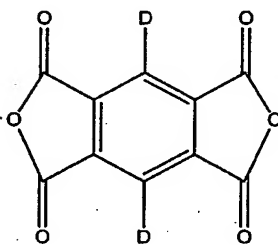


- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



- le dianhydride pyroméllitique deutéré-d₂
(PMDa-d₂) de formule:

5



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé
BPDA-d₆-PMDA-d₂-PPDA-d₈, est préparé selon le même mode
opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes
analyses.

Le tableau 9 ci-dessous regroupe les
résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

15

TABLEAU 9

| Produit de l'exemple 9 BPDA-d ₆ -PMDA-d ₂ -pPDA-d ₈ | Valeur |
|---|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 8 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 300 |
| Déformation à la rupture ϵ_r (en %) | 25 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 1,3 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2257 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

- 5 Ce produit présente également d'excellentes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture 300 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

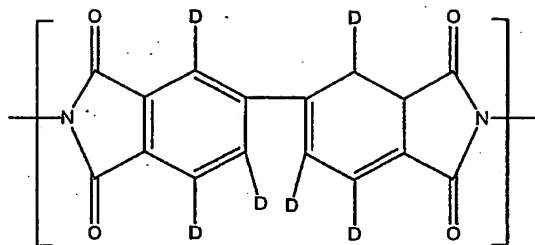
EXEMPLE 10.

10

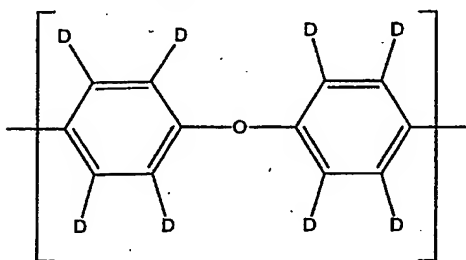
Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ia), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) :

15

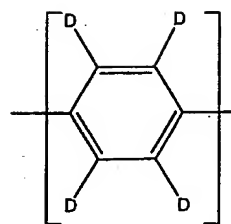
55



(Ia)



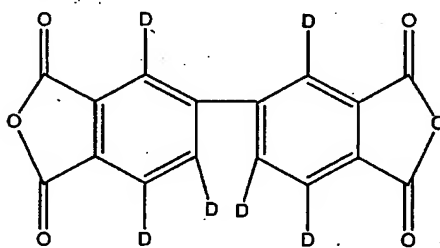
(IIa)



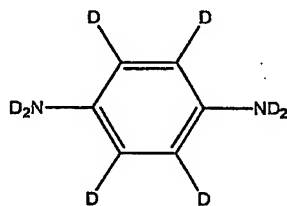
(IIb)

Les réactifs de base sont les suivants :

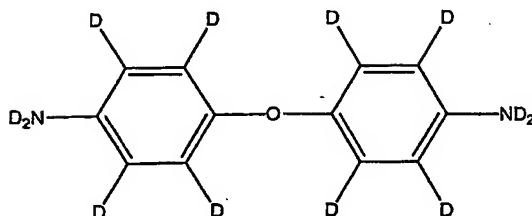
- 5 - le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



- 1'oxydianiline-d₁₂ (abrégé ODA-d₁₂) de formule :



5 Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BPDA-d₆-pPDA-d₈-ODA-d₁₂, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

10 Le tableau 10 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 10

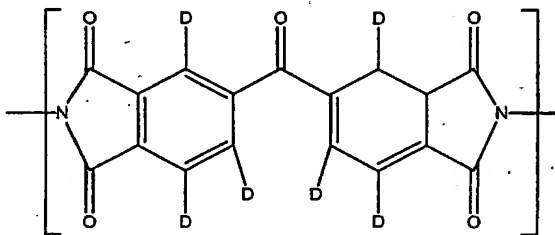
| Produit de l'exemple 10 BPDA-d ₆ -pPDA-d ₈ -ODA-d ₁₂ | Valeur |
|--|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 7 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 210 |
| Déformation à la rupture ε_r (en %) | 35 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 0,5 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2255 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

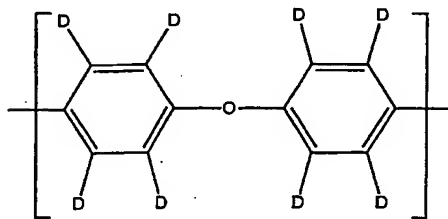
Ce produit présente également de très bonnes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 210 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

EXEMPLE 11.

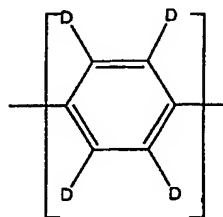
10 Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ic), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) :



(Ic)



(IIId)

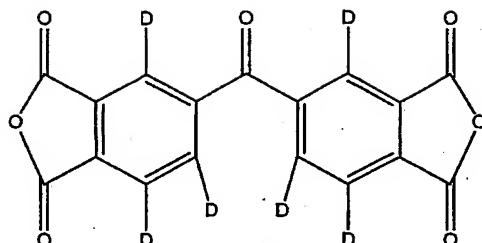


(IIb)

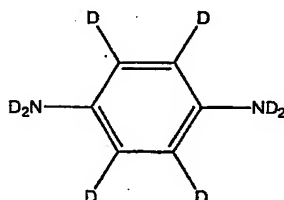
15

Les réactifs de base sont les suivants :

- le dianhydride-3,3',4,4'-benzophénone- d_6 (abrégé BTDA- d_6) de formule :

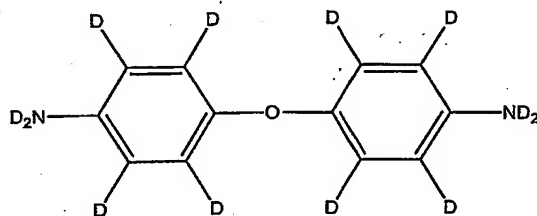


- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



5

- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de formule :



10 Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BTDA- d_2 -pPDA- d_8 -ODA- d_{12} , est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

15 Le tableau 11 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 11

| Produit de l'exemple 11 BTDA-d ₂ -pPDA-d ₈ -ODA-d ₁₂ | Valeur |
|--|--------|
| Module de Young E (en Gpa) | 5 |
| Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa) | 145 |
| Déformation à la rupture ϵ_r (en %) | 25 |
| Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$) | 2 |
| Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1}) | 2262 |

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

- 5 Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques que des produits de l'art antérieur.

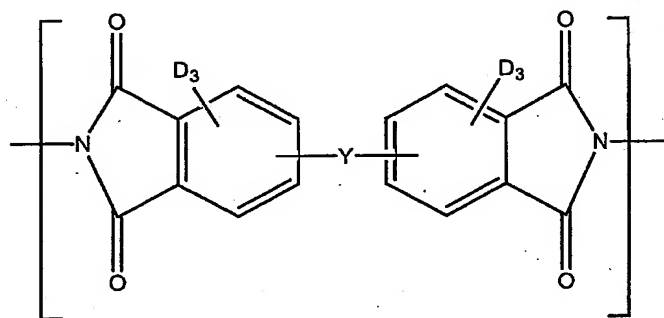
Références citées.

- 5 [1] Kitano, Reports on Progress in Polymer Physics in
Japan, vol 43, 2000 ;
- [2] Saint-Clair et al., Sampe Journal, August 1985, pp
28-33 ;
- 10 [3] US 5,233,018 ;
- [4] US 6,048,986 ;
- 15 [5] Wallace et al., Nuclear Instruments and Methods in
Physics Research B 103 (1995), 435-439 ;
- [6] Werstiuk et al., Can.J.Chem, vol 52, 2169-2171,
1973 ;
- 20 [7] Artamkina et al., traduit de Zhurnal Organicheskoi
Khimii, vol.16, n°4, 99.698-702, April 1980.

REVENDICATIONS

1. Polyimide deutéré, dont le squelette comprend une alternance entre:

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (I) suivante :



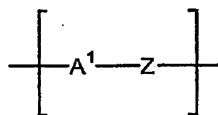
(I)

dans laquelle :

- Y représente une liaison simple ou un groupe espaceur ; et

10

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

15

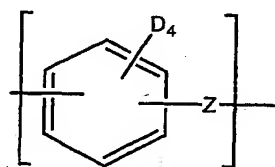
- A¹ représente un groupe aromatique perdeutééré comportant de 6 à 10 atomes de carbone ; et

- Z représente une liaison simple ou un groupe choisi parmi -O-C₆D₄-, -CO-C₆D₄-, -C₆D₄-.

20

2. Polyimide deutéré selon la revendication 1, dans lequel Y, lorsque Y est un groupe espaceur, est un groupe choisi parmi -O-, -CD₂-, -CO-, -SO₂-, -C₆D₄-.

5 3. Polyimide deutéré selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le motif répétitif conforme à la formule (II) est un motif répétitif de formule (IIa) suivante:

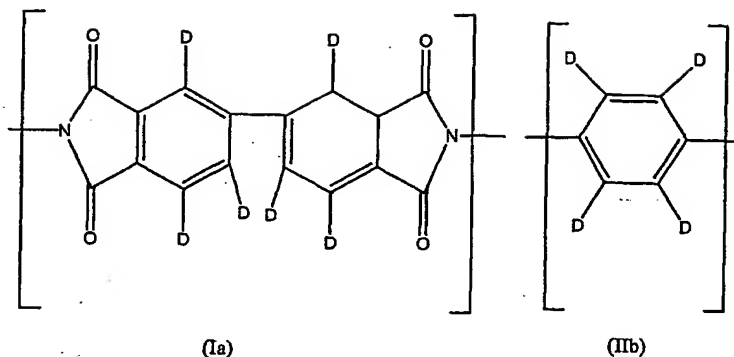


(IIa)

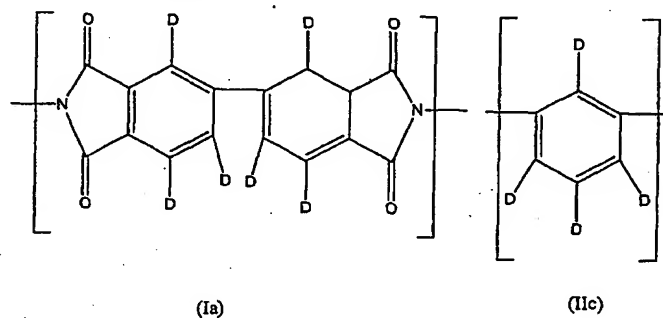
dans laquelle Z répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1.

15 4. Polyimide deutéré selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, choisi dans le groupe constitué des polyimides choisis parmi :

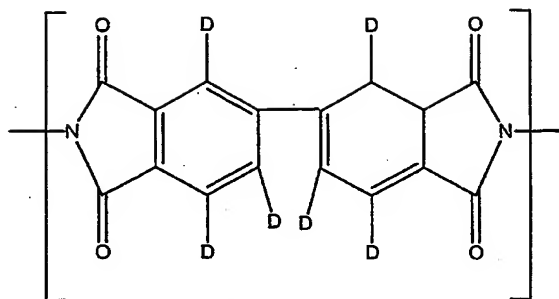
- les polyimides comprenant un motif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIb)
20 suivantes :



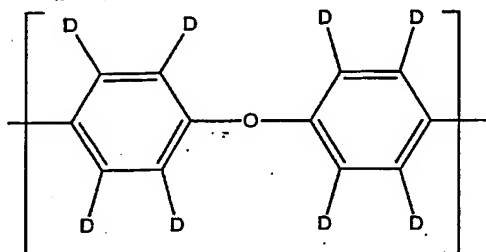
- les polyimides comprenant un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de
5 formule (IIc) suivantes :



- les polyimides comprenant un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de
formule (IIId) suivantes :



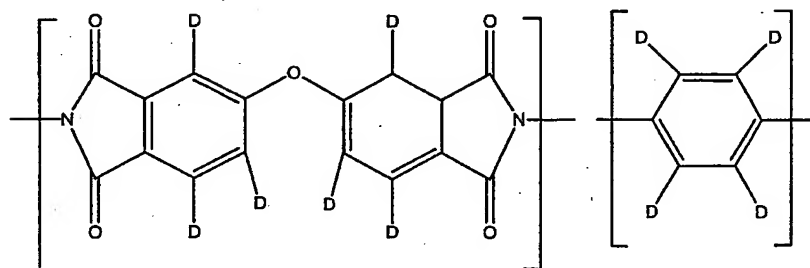
(Ia)



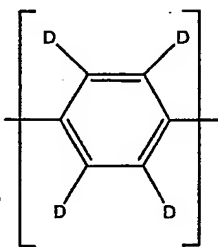
(IIId)

- les polyimides comprenant un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIb) suivantes :

5

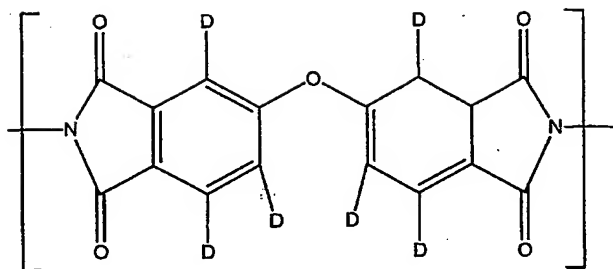


(Ib)

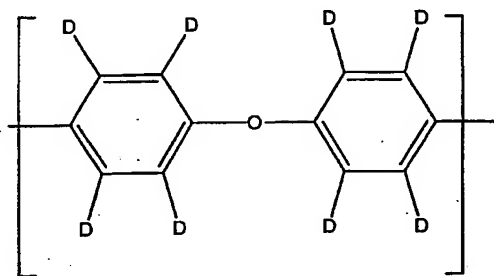


(IIb)

- les polyimides comprenant un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIId) suivantes :

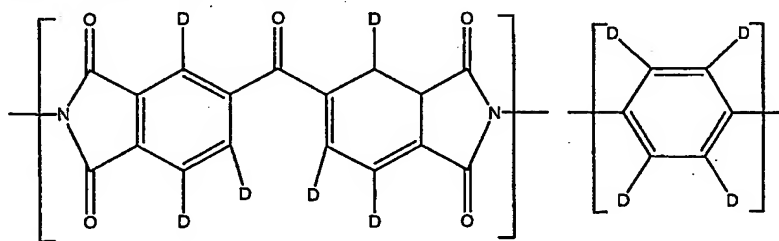


(Ib)



(IIId)

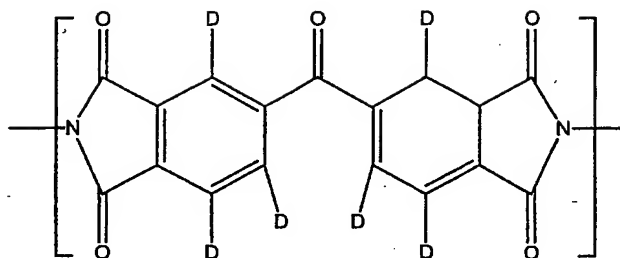
- les polyimides comprenant un motif
5 répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de
formule (IIb) suivantes :



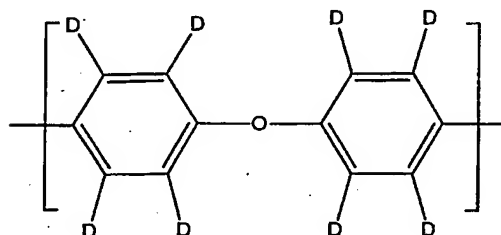
(Ic)

(IIb)

- les polyimides comprenant un motif
10 répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de
formule (IIId) suivantes :



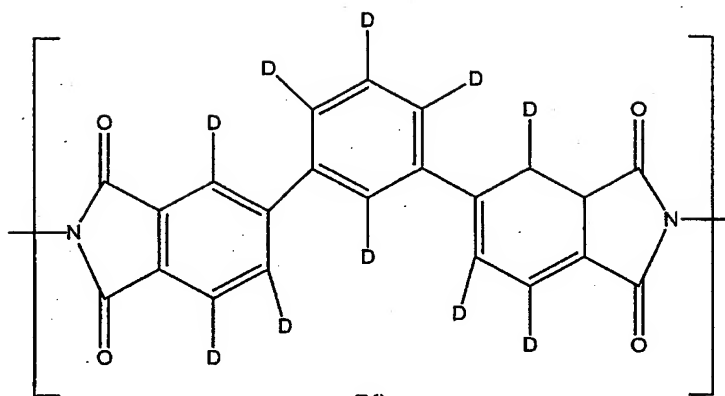
(Ic)



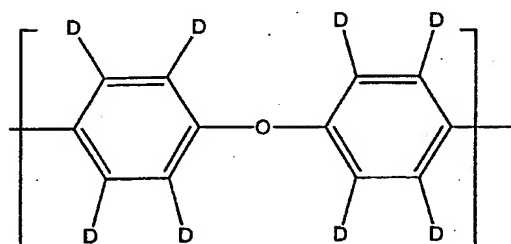
(IIId)

- les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Id) et un motif répétitif de
5 formule (IIId) suivantes :

67

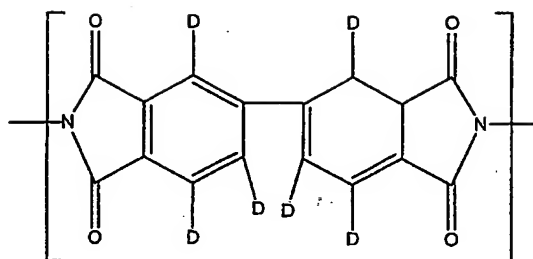


(Id)

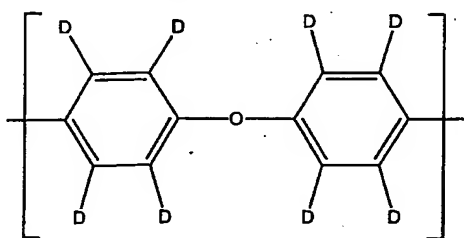


(IIId)

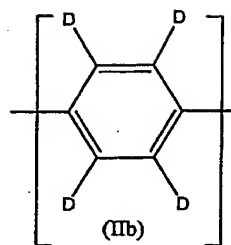
- les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Ia), un motif répétitif de
5 formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId)
suivantes :



(Ia)

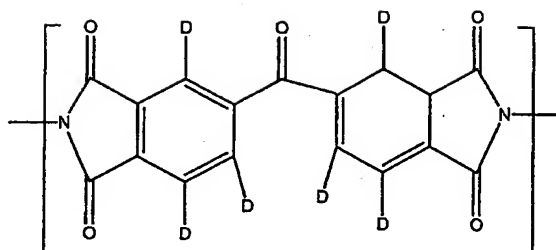


(IIb)

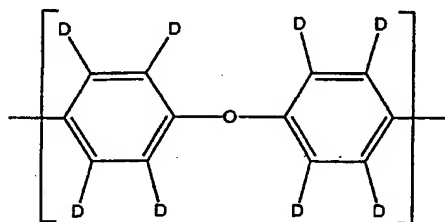


(IIc)

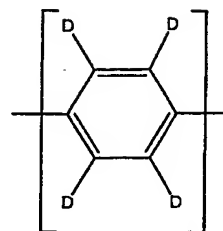
- les polyimides comprenant un motif
répétitif de formule (Ic), un motif répétitif de
formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IId)
5 suivantes :



(Ic)

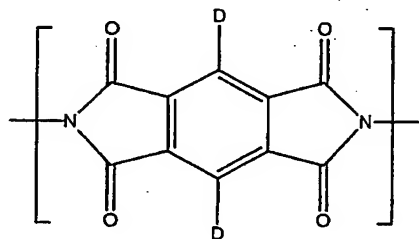


(IIId)



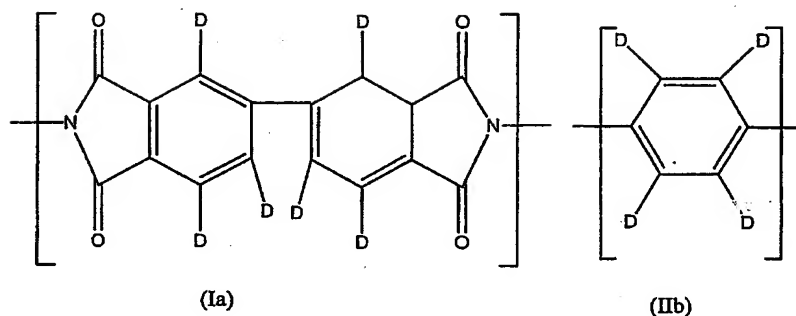
(IIb)

5. Polyimide deutéré selon l'une quelconque
des revendications 1 à 3, comprenant en outre un motif
5 répondant à la formule (III) suivante :



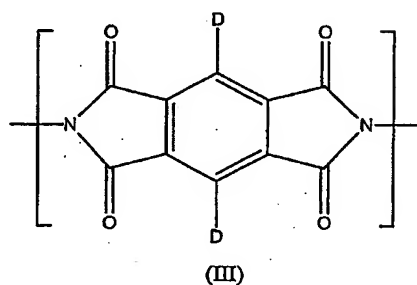
(III)

6. Polyimide deutéré selon la revendication
5, comprenant un motif répétitif de formule (Ia), un
10 motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif
de formule (III) suivantes :



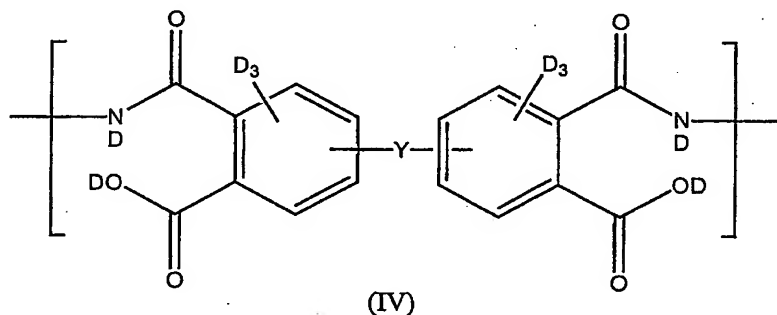
(Ia)

(IIb)



(III)

7. Procédé de préparation d'un polyimide deutéré tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, ledit procédé comprenant une étape consistant à traiter par un chauffage à une température adéquate une solution d'un poly(amide-acide), dont le squelette comprend une alternance entre au moins un motif répétitif de formule (IV) suivante :

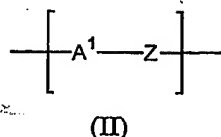


(IV)

10

dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1 ; et

au moins un motif répétitif de formule (II) :



5 dans laquelle A¹ et Z répondent aux mêmes définitions que celles données dans la revendication 1, la température de chauffage adéquate étant déterminée de manière à obtenir une imidisation totale dudit poly(amide-acide).

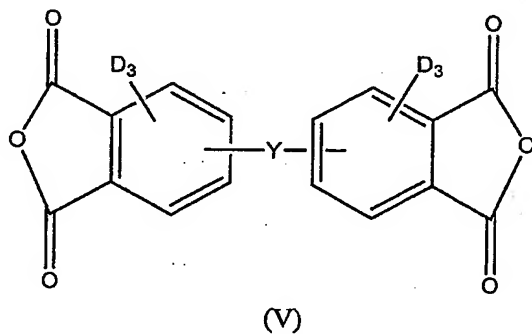
10

8. Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel la température de chauffage adéquate est une température allant de 80 à 400 °C.

15

9. Procédé de préparation selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la solution de poly(amide-acide) est préparée par polycondensation dans un solvant d'au moins un monomère de formule (V) suivante :

20



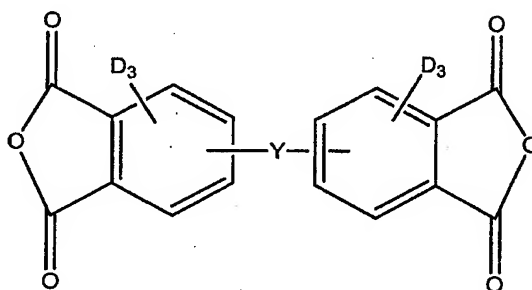
dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1, et d'au moins un monomère de formule (VI) suivante:



dans laquelle A¹ et Z répondent aux mêmes définitions que celles données dans la revendication 1.

10 10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel le solvant est un solvant dipolaire aprotique choisi dans le groupe constitué par la N-méthylpyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylacétamide
15 (DMAC).

11. Monomère dianhydride deutéré répondant à la formule (V) suivante :

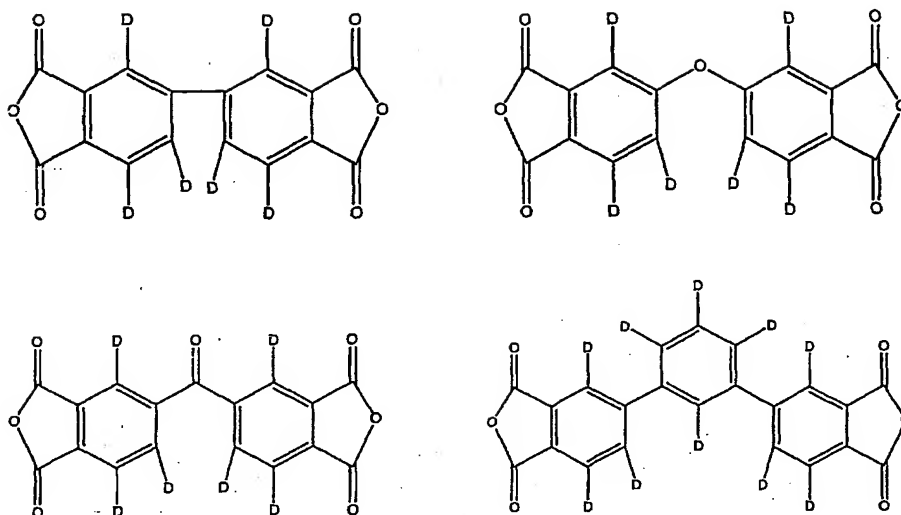


20

(V)

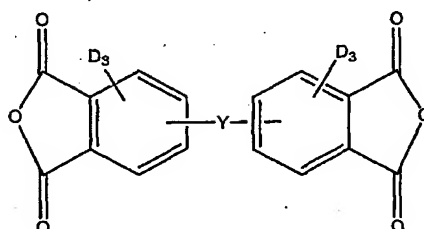
dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1.

12. Monomères dianhydrides deutérés
25 répondant à l'une des formules suivantes :



5

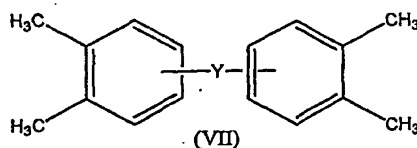
13. Procédé de préparation de monomères de formule (V) :



(V)

10 dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes:

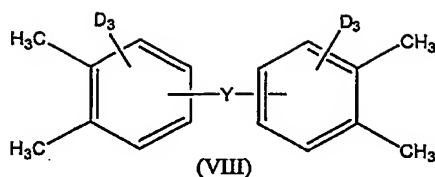
- soumettre un composé de formule (VII) :



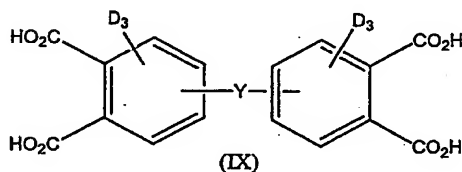
(VII)

15 à une deutération de façon à obtenir un composé de formule (VIII):

74



- soumettre le composé précédemment obtenu à une oxydation, de manière à obtenir un composé de formule (IX) :

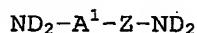


5

- soumettre le composé précédemment obtenu à une cyclodéshydratation, de façon à obtenir le composé de formule (V).

10

14. Procédé de préparation de monomères diamines deutérés de formule (VI) :



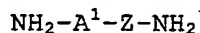
15

(VI)

dans laquelle A^1 et Z répondent aux mêmes définitions que celles données dans la revendication 1, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes:

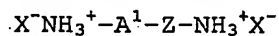
- faire réagir un composé de formule (XI):

20



(XI)

avec un acide minéral de formule HX de façon à obtenir un sel d'ammonium de formule (XII) :



25

(XII)

dans laquelle X représente un halogénure;

- faire réagir ledit sel d'ammonium avec de l'eau deutérée sous une pression adéquate, suivie d'une réaction avec une base de manière à obtenir le monomère de formule (VI).

10

15. Film à base d'un polyimide deutéré tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

15

16. Utilisation d'un polyimide deutéré tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 en tant que matériau transparent dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/004/050145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/10 C07C65/00 C07C63/00 C07C51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | WALLACE W E ET AL: "Gas absorption during ion-irradiation of a polymer target" 1 December 1995 (1995-12-01), NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, PAGE(S) 435-439, XP004000518 ISSN: 0168-583X pages 435-437 | 1-16 |
| A | US 6 048 968 A (TRESCH RAINER ET AL) 11 April 2000 (2000-04-11) the whole document | 1-16 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2004

Date of mailing of the international search report

30/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/004/050145

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 6048968 | A | 11-04-2000 | DE 19820400 A1 | 11-11-1999 |
| | | | DE 59900153 D1 | 16-08-2001 |
| | | | EP 0955342 A1 | 10-11-1999 |
| | | | JP 2000026746 A | 25-01-2000 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/004/050145

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G73/10 C07C65/00 C07C63/00 C07C51/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
|-------------|--|-------------------------------|

| | | |
|---|---|------|
| A | <p>WALLACE W E ET AL: "Gas absorption during ion-irradiation of a polymer target" 1 décembre 1995 (1995-12-01), NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, PAGE(S) 435-439, XP004000518 ISSN: 0168-583X pages 435-437</p> | 1-16 |
| A | <p>US 6 048 968 A (TRESCH RAINER ET AL) 11 avril 2000 (2000-04-11) le document en entier</p> | 1-16 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Buestrich, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements re aux m de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT 004/050145

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| US 6048968 | A | 11-04-2000 | DE 19820400 A1 | 11-11-1999 |
| | | | DE 59900153 D1 | 16-08-2001 |
| | | | EP 0955342 A1 | 10-11-1999 |
| | | | JP 2000026746 A | 25-01-2000 |